

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247308

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl.

C01B 39/04

B01D 69/12

B01D 71/02

(21)Application number : 2000-057453

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 02.03.2000

(72)Inventor : TOMITA TOSHIHIRO  
NAKAMURA SHINJI

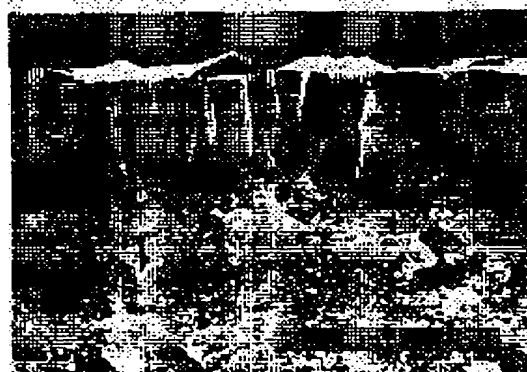
(54) POROUS SUBSTRATE, ZEOLITE COMPOSITE FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous substrate which can prevent the cracks of a zeolite film, when the zeolite film is formed on the surface of the substrate, to provide a zeolite composite film, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This porous substrate characterized by comprising a zeolite which has a TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> molar ratio of 0.015 to 0.08 and has perfectly been crystallized, or a zeolite which has a TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> molar ratio of 0.02 to 0.12 and is being crystallized. The zeolite composite film characterized by comprising the zeolite film and a porous substrate comprising a zeolite having the same composition as the zeolite film or a composition similar to the zeolite film, wherein the zeolite film is formed on the porous substrate. The method for producing the zeolite composite film in which a zeolite film is formed on a porous substrate, characterized by using a porous substrate which

comprises a zeolite having the same composition as the formed zeolite film or a composition similar to the zeolite film and the same molding agent as that of the zeolite film, coating the zeolite film on the porous substrate, and calcining the composite material to simultaneously removing the molding agent from both the porous substrate and the zeolite film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247308

(P2001-247308A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 39/04		C 0 1 B 39/04	4 D 0 0 6
B 0 1 D 69/12		B 0 1 D 69/12	4 G 0 7 3
71/02		71/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-57453 (P2000-57453)

(22) 出願日 平成12年3月2日 (2000.3.2)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号

(72) 発明者 富田 俊弘

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 中村 真二

愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 56 号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質基体、ゼオライト複合膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基体表面にゼオライト膜を成膜するにあたり、ゼオライト膜のクラックを防止することができる多孔質基体、ゼオライト複合膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 TPA (テトラプロピルアンモニウムイオン) / SiO<sub>2</sub> のモル比が、0.015 以上 0.08 以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライト又は、TPA (テトラプロピルアンモニウムイオン) / SiO<sub>2</sub> のモル比が、0.02 以上 0.12 以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトからなる多孔質基体である。ゼオライト膜と、ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、多孔質基体上にゼオライト膜が成膜されてなるゼオライト複合膜である。成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有する多孔質基体を用い、多孔質基体上にゼオライト膜を被覆した後仮焼して、ゼオライト膜と多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、多孔質基体上にゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜の製造方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ $\text{SiO}_2$ のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトからなることを特徴とする多孔質基体。

【請求項2】 TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ $\text{SiO}_2$ のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトからなることを特徴とする多孔質基体。

【請求項3】 ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ $\text{SiO}_2$ のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜。

【請求項4】 鑄型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有し、且つ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ $\text{SiO}_2$ のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体。

【請求項5】 成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ $\text{SiO}_2$ のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法。

【請求項6】 ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ $\text{SiO}_2$ のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜。

【請求項7】 鑄型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有し、且つ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ $\text{SiO}_2$ のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体とからな

り、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体。

【請求項8】 成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）／ $\text{SiO}_2$ のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質基体、ゼオライト複合膜及びゼオライト複合膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、基体、基材表面にゼオライト膜を成膜してなるゼオライト複合膜が知られており、その製造方法についても、種々の方法が提案されている。特開昭59-213615号公報においては、ゼオライト膜の基体として、ガラス、ムライト、及びコーディエライト系セラミックス、アルミナ、シリカ等並びに無機質を金属その他の基材に被覆したもの等を使用したことが記載されている。

【0003】 特開昭60-28826号公報には、かご型ゼオライトの薄膜を金属、無機物又は高分子物質の多孔質支持体の一表面に合体してなる複合膜が記載されている。そして、支持体としては、特にゲル物質と親和性の高いものを用いて良好な結果が得られており、例えばコーニンググラスワークス社製のNo. 7930又は一般にバイコールガラスと称されるものが支持体として特に好ましいことが記載されている。特開平1-148771号公報は、モノリシックセラミック支持体の表面にゼオライトを結晶化する方法に関するもので、45-4wt%シリカ、8-45wt%アルミナ、及び7-20wt%マグネシアからなる酸化物組成を有するモノリシック支持体が記載され、具体的には、きん青石、ガラス、またはガラスセラミックの焼結モノリシック支持体が記載されている。

【0004】 特開平6-32610号公報は、A型またはフォージャサイト型ゼオライト膜の製造方法に関するもので、酸化けい素を主成分とする物質からなる基板を開示している。この方法は、基板への密着性が悪い問題を改善することを目的とし、基板自体がゼオライト膜の原料であり、かつ基板表面がゼオライト膜化されるため、合成と添着を同時に進行させることができ、工程が簡潔化される。具体的にはほうけい酸ガラス、石英ガラ

ス、シリカアルミナ、ムライト等からなる基板が挙げられている。特開平9-173799号公報は、担持ゼオライト膜の生成方法及び得られた膜に関するもので、担体として、アルミナ、ジルコニアまたは酸化チタンをベースとするセラミック物質、金属、炭素、シリカ、ゼオライト、粘土及びポリマーからなる群から選ばれる無機、有機または混合物質からなるものを開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このように、従来から、基体表面にゼオライト膜を成膜してなるゼオライト複合膜が知られているが、これらの複合膜においては、次のような問題があることが判明した。すなわち、図3に示すように、ゼオライトの熱膨張係数は200℃ぐらいまでは非常に小さい値であるが、その後高温になると負の係数を示す、非常に複雑な挙動をする。このため、ゼオライト膜を200℃を超える温度で使用する場合には、基体、例えばアルミナ質基体との熱膨張差が極端に大きくなり、ゼオライト膜に熱応力によりクラックを生ぜしめることになる。

【0006】 また、ゼオライト膜の種類によっては、合成時に鑄型剤あるいは結晶化促進剤を添加する必要があるものがある。鑄型剤入りのゼオライト膜は500℃程度で仮焼して鑄型剤を除去するが、図4のMF I型ゼオライトの熱膨張曲線に示すように、鑄型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動は鑄型剤なしのゼオライト膜の熱膨張挙動（図3の熱膨張曲線及び図4の仮焼後の熱膨張曲線）とは非常に異なることから、例えばアルミナ質基体などの基体との熱膨張差が極端に大きくなり、仮焼時において熱応力によりゼオライト膜にクラックが生じることになる。従って、本発明は、このような従来技術の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、基体表面にゼオライト膜を成膜するにあたり、ゼオライト膜と同一もしくは類似組成の機械的強度に優れた多孔質基体を用いて、両者の熱膨張挙動をほぼ同一とすることにより、ゼオライト膜のクラックを防止することができる多孔質基体、ゼオライト複合膜及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトからなることを特徴とする多孔質基体と、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトからなることを特徴とする多孔質基体が提供される。

【0008】 次に、本発明によれば、ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が、0.015以上0.08以

下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜が提供される。

【0009】 また、本発明によれば、鑄型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有し、且つ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体が提供される。

【0010】 更に、本発明によれば、成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が、0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライトから構成される多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法が提供される。

【0011】 更に、本発明によれば、ゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜が提供される。

【0012】 また、本発明によれば、鑄型剤を含有するゼオライト膜と、該ゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有し、且つ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体とからなり、該多孔質基体上に前記ゼオライト膜が成膜されてなることを特徴とするゼオライト複合膜中間体が提供される。

【0013】 更に、本発明によれば、成膜するゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成のゼオライトで、かつ該ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有するとともに、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が、0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトから構成される多孔質基体を用い、該多孔質基体上に該ゼオライト膜を被覆した後仮焼して、該ゼオライト膜と該多孔質基体から同時に鑄型剤を除去することにより、該多孔質基体上に前記ゼオライ

ト膜が成膜されたゼオライト複合膜を得ることを特徴とするゼオライト複合膜の製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】 本発明は、機械的強度に優れた多孔質基体と、上記多孔質基体上にゼオライト膜を成膜したゼオライト複合膜において、ゼオライトの熱膨張挙動、特に鑄型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動が、図3～4に示すように、鑄型剤なしのゼオライト膜に比して非常に異なることを見出したことを基礎として完成したものである。すなわち、ゼオライト膜の熱膨張係数に近似する熱膨張係数を有する多孔質基体を用いてゼオライト複合膜を製造するだけでは、鑄型剤を除去するために500℃程度で仮焼する際の熱膨張差を解消することはできず、ゼオライト膜にクラックが生じるため、本発明においては、鑄型剤を含有するゼオライト膜と、このゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成され、かつこのゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有する機械的強度に優れた多孔質基体とを用いたものである。

【0015】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の多孔質基体は、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が0.015以上0.08以下であり、且つ完全に結晶化したゼオライト、または、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比が0.02以上0.12以下であり、且つ結晶化途上のゼオライトからなることが好ましい。これにより、本発明の多孔質基体は、その強度を1.5MPa以上に向上させることができるため、水熱環境下でも破壊することなく膜を形成できるだけでなく、膜を形成したのちも膜を破壊することなく、膜の機能を保持することができる。

【0016】 ここで、ゼオライトの結晶相は、X線回折において、20～30°（CuKα）の領域にかけてブロードなハローのみで明確なピークを確認できない場合を非晶質とし、わずかでもゼオライトのピークが認められた場合を結晶化途上とし、ゼオライトを示すすべての鋭いピークが明瞭に認められ、ハローがない場合を完全結晶とした。尚、結晶化途上のゼオライトの場合、X線的に、非晶質を示すハローと、ゼオライトを示す鋭いピークとが重なった複合波形となっている。

【0017】 また、本発明のゼオライト複合膜は、ゼオライト膜と、このゼオライト膜と同一組成あるいは類似組成を有するゼオライトから構成される上記多孔質基体とからなるものである。ここで、ゼオライトとして、従来から、熱膨張が非直線的な異常な挙動を示すものとして、MFI、DOH、DDR、MTN、AFIなどが知られている（Park S. H. et al. Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 105, 1989-1994を参照）。

【0018】 また、鑄型剤を必要とするゼオライト膜にはMFI型へのTPA（テトラプロピルアンモニウ

ム）の水酸化物や臭化物、BEA型へのTEA（テトラエチルアンモニウム）の水酸化物や臭化物などがあり、鑄型剤入りのゼオライト膜と鑄型剤なしのゼオライト膜とでは、その熱膨張挙動は、図3～4のように大きな相違がある。したがって、本発明のように、鑄型剤入りのゼオライト膜を被覆する場合には、用いる多孔質基体は同じ鑄型剤入りで、同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものを使用し、一方、鑄型剤なしのゼオライト膜を被覆する場合には、用いる多孔質基体は同じく鑄型剤なしで、同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものを使用する。

【0019】 多孔質基体に被覆するゼオライト膜の製造方法としては、従来公知の方法が採用でき、例えば、水熱合成法、気相輸送法などを用いることができる。また、多孔質基体の製造方法としては、次の方法が知られており、いずれも用いることができる。すなわち、

(1) ゼオライト粉末をバインダで固める方法

(2) ゼオライト粉末をバインダで固めた後、化学処理でバインダをゼオライトに転化させる方法

(3) ゼオライト前駆体を成形し加熱処理でゼオライトに転化させる方法である。

【0020】 上記(1)のバインダ添加法においては、ゼオライトにシリカゾルなどのゾルを添加する方法（特開平2-4445号公報参照）や、ゼオライトにアタパルジャイト系粘土及びカルボキシルメチルセルロースを添加する方法（特開平10-81511号公報参照）を挙げることができる。上記(2)のバインダレス法においては、ゼオライトにカオリンを添加混合後、焼成し、次いでアルカリ水熱処理することにより、カオリンをゼオライトに転移させる方法（特開平10-101326号公報参照）や、ゼオライトとメタカオリンを混合し、アルカリ処理することにより、メタカオリンをゼオライトに転換させる方法（特開昭52-103391号公報参照）等がある。

【0021】 さらに、上記(3)のゼオライト固相合成法においては、カネマイトにテンプレート（鑄型剤）を混合して、無定形珪酸塩粉末を得、これを成形後加熱処理することにより、MFI等のゼオライトを得る方法（特許第2725720号公報参照）や、TEOSにテンプレートを混合したものを加水分解した後乾燥して無定形珪酸塩粉末を得、これを成形し加熱処理することにより、ゼオライトを得る方法（Shimizu, S., Kiyozumi Y. & Mizukami F. Chem. Lett., 1996, 403-404を参照）などを挙げることができる。

【0022】 なお、熱膨張差によりゼオライト膜において生じるクラックは、8～50オングストローム程度の分子レベルのものであり、SEMでも検出することができない。そこで、本発明においては、上記クラックの測定方法として、下記の方法を用いた。第一の方法（ローダミン試験）は、ゼオライト膜上にローダミンBを滴

10

20

30

40

50

下してクラックを可視化し光学顕微鏡で観察する方法である。第二の方法は浸透気化法で、図5に示すように、トリイソプロピルベンゼン(TIPB)分子10を真空ポンプ12により吸引し、ゼオライト膜11を通過させることにより、真空計13またはガスクロマトグラフでクラックの有無を確認する方法である。

【0023】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0024】(実施例1～5、比較例1～7:多孔質基体の製造方法1) 200mlテフロン(登録商標)ビーカーに、約30wt%シリカゾル(スノーテックスS、日産化学(株)製)と10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液(和光純薬工業(株)製)を加え、TPA(テトラプロピルアンモニウムイオン)/ $\text{SiO}_2$ のモル比が表1に示すようにそれぞれ調整し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながら攪拌混練を継続し、水を蒸発させることにより、水分量が10wt%以下である無色の乾燥ゲルをそれぞれ得た。得られた乾燥ゲルをX線回折\*

で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。得られた乾燥ゲルを、メノウ乳鉢にて粉碎し、目開き355 $\mu\text{m}$ メッシュを通過した粉末にした後、全圧1tonで金型一軸プレスを行うことにより、4mm×4mm×50mmの棒状の成形体をそれぞれ得た。

【0025】 得られた成形体を、成形体重量の半分量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上にセットし、180℃のオーブン中で18時間自生水蒸気圧下で反応させることにより、多孔質基体をそれぞれ得た。

【0026】 得られた多孔質基体(実施例1～5、比較例1～7)を、X線回折で結晶相を調べたところ、MFI型ゼオライトの多孔体であり、そのゼオライトがX線の的に完全に結晶化していることが判明した。尚、比較例1は、ゼオライトでなかった。次に、得られた多孔質基体(実施例1～5、比較例1～7)を、80℃で十分乾燥させた後、JIS R1601に従って4点曲げ強度を測定した。その結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	TPA/ $\text{SiO}_2$ (モル比)	4点曲げ強度(MPa)
実施例1	0.015	3.7
実施例2	0.020	13.6
実施例3	0.040	15.7
実施例4	0.060	8.6
実施例5	0.080	5.2
比較例1	0.000	—
比較例2	0.005	0.5
比較例3	0.010	0.6
比較例4	0.100	1.4
比較例5	0.120	0.9
比較例6	0.140	0.4
比較例7	0.200	0.2

【0028】(考察:実施例1～5、比較例1～7)表1の結果から、実施例1～5のように、完全に結晶化したゼオライトからなる多孔質基体は、TPA(テトラプロピルアンモニウムイオン)/ $\text{SiO}_2$ のモル比を0.015以上0.08以下に調整することにより、3MPa以上の強度が発現することが判明した。

【0029】(実施例6～11、比較例8～10:多孔質基体の製造方法2) 200mlテフロンビーカーに、約30wt%シリカゾル(スノーテックスS、日産化学(株)製)と10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液(和光純薬工業(株)製)を加え、TPA(テトラプロピルアンモニウムイオン)/ $\text{SiO}_2$ のモ



ル比が表2に示すようにそれぞれ調整し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながら攪拌混練を継続し、水を蒸発させることにより、水分量が10wt%以下である無色の乾燥ゲルをそれぞれ得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。得られた乾燥ゲルを、メノウ乳鉢にて粉碎し、目開き355μmメッシュを通過した粉末にした後、全圧1tonで金型一軸プレスを行うことにより、4mm×4mm×50mmの棒状の成形体をそれぞれ得た。

【0030】 得られた成形体を、成形体重量の半分量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上にセット \*

\*し、130℃のオープン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させることにより、多孔質基体をそれぞれ得た。

【0031】 得られた多孔質基体（実施例6～11、比較例8～10）を、X線回折で結晶相を調べたところ、比較例9～10は、MFI型ゼオライトの多孔体であり、実施例6～11は、MFI型ゼオライトと非晶質からなる結晶化途上のゼオライト多孔体であった。尚、比較例8は、ゼオライトで無かった。次に、得られた多孔質基体（実施例6～11、比較例8～10）を、80℃で十分乾燥させた後、JIS R1601に従って4点曲げ強度を測定した。その結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

	TPA/SiO <sub>2</sub> (モル比)	4点曲げ強度 (MPa)
実施例6	0.02	1.8
実施例7	0.04	5.7
実施例8	0.06	14.1
実施例9	0.08	13.2
実施例10	0.10	4.7
実施例11	0.12	2.3
比較例8	0.00	—
比較例9	0.14	1.2
比較例10	0.20	0.2

【0033】（考察：実施例6～11、比較例8～10）表2の結果から、実施例6～11のように、結晶化途上のゼオライトからなる多孔質基体は、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）/SiO<sub>2</sub>のモル比を0.02以上0.12以下に調整することにより、1.5MPa以上の強度が発現することが判明した。

【0034】（実施例12：ゼオライト複合膜の製造方法1）10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液（和光純薬工業（株）製）15.26gとテトラプロピルアンモニウムブロミド（和光純薬工業（株）製）2.00gを混合し、さらに蒸留水を49.85g、約30wt%シリカゾル（スノーテックスS、日産化学（株）製）6.00gを加えて、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した成膜用のゾルを調整した。

【0035】 このゾルを、テフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に入れ、実施例3の多孔質基体に浸漬させ、180℃のオープン中で18時間反応させた。反応後の断面を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、図1の走査電子顕微鏡（SEM）写真に示す

ように、多孔質のゼオライト基体上に約17μmの緻密層が形成されており、図2に示す通り、X線回折からこの緻密層がMFI型ゼオライトの膜であることが確認された。以上のようにして得たゼオライト複合膜中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3に示すように、ローダミン試験でクラックが認められず、またトリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト複合膜であることが確認できた。

【0036】（実施例13：ゼオライト複合膜の製造方法2）実施例7の多孔質基体を、実施例12と同様のゾルに浸漬し、テフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に入れ、180℃のオープン中で18時間反応させた。反応後の断面をSEMで観察したところ、多孔質基体上に実施例3と同様の緻密層が形成されており、X線回折からMFI型ゼオライトの膜であることが確認された。また、成膜前には非晶質であった基体部分も、成膜処理によりMFI型ゼオライトに転化しており、ゼオライト多孔質基体上にゼオライト膜が成膜されたゼオ

ライト複合膜中間体を得た。以上のようにして得たゼオライト複合膜中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められず、またトリイソプロピルベンゼン(TIPB)の浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト複合膜であることが確認された。

【0037】(比較例11)実施例12と同様に調整したゾルに多孔質アルミナを浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0038】(比較例12)実施例12と同様に調整したゾルに多孔質窒化珪素を浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0039】(比較例13)実施例12と同様に調整したゾルに多孔質ムライトを浸漬し、実施例12と同じ方\*

\*法でゼオライト膜を形成した。この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0040】(比較例14)実施例12と同様に調整したゾルに多孔質シリカガラスを浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0041】(比較例15)実施例12と同様に調整したゾルに多孔質コーディエライトを浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3のように、ローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

【0042】

【表3】

	実施例12	実施例13	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
クラック	無	無	有	有	有	有	有
TIPB分子	阻止	阻止	通過	通過	通過	通過	通過

【0043】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、基体表面にゼオライト膜を成膜するにあたり、ゼオライト膜と同一もしくは類似組成の機械的強度に優れた多孔質基体を用いることにより、両者の熱膨張挙動をほぼ同一としたので、ゼオライト膜にクラックが生じないゼオライト複合膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例12で得られたゼオライト複合膜の断面における粒子構造を示すSEM写真である。

【図2】 MFI型ゼオライト膜であることを示すX線

回折結果を示すグラフである。

【図3】 MFI型ゼオライトの熱膨張曲線を示すグラフである。

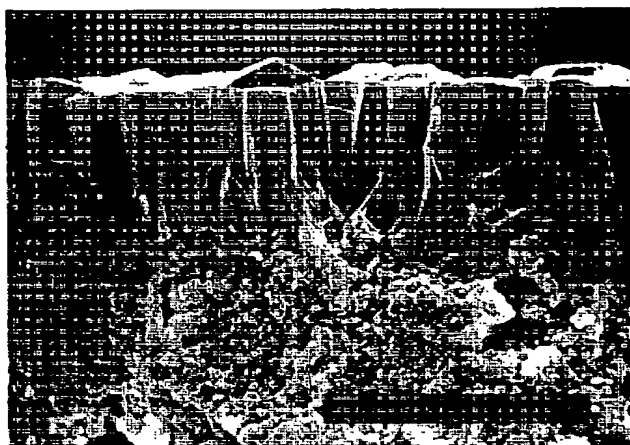
【図4】 MFI型ゼオライト及びアルミナの熱膨張曲線を示すグラフである。

【図5】 浸透気化法によるクラック測定方法を示す概要図である。

【符号の説明】

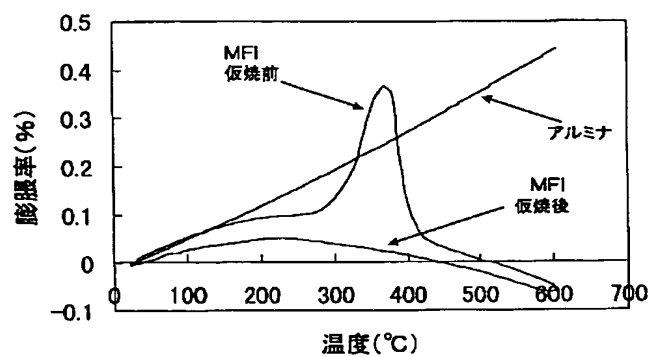
10…トリイソプロピルベンゼン(TIPB)溶液、11…ゼオライト膜、12…真空ポンプ、13…真空計。

【図1】

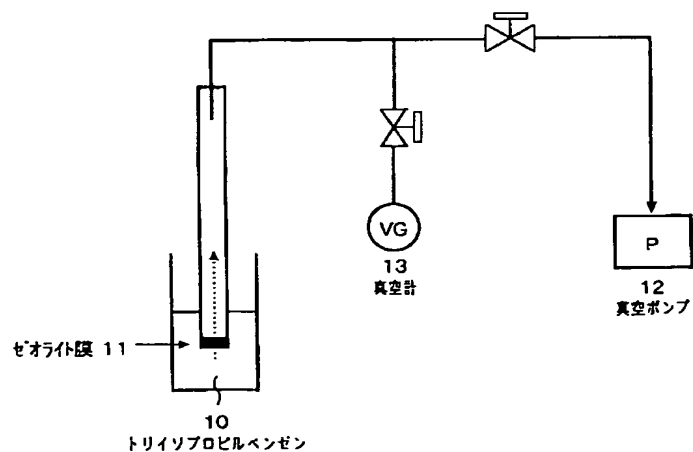


【図4】

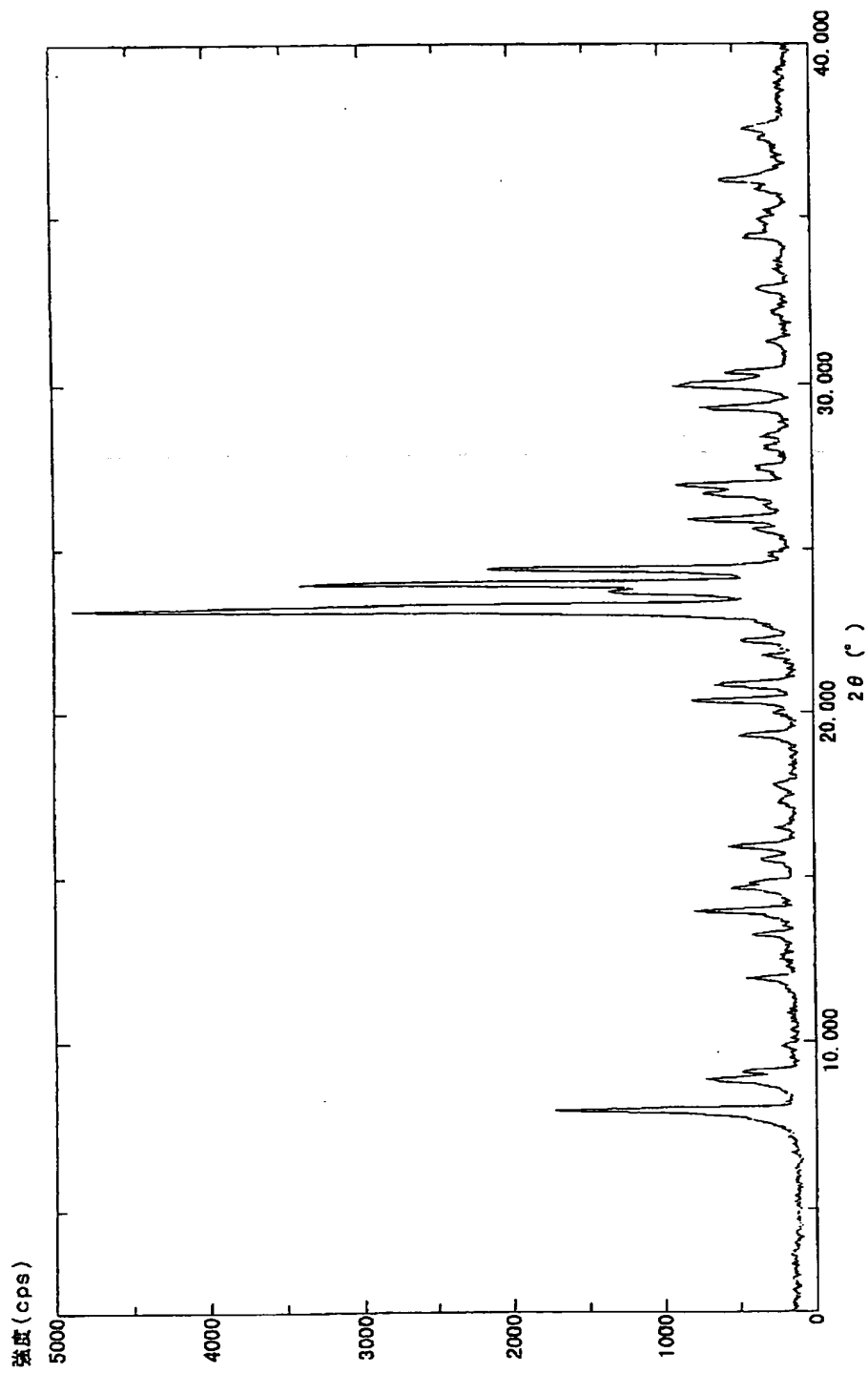
アルミナとMFIゼオライトの熱膨脹率



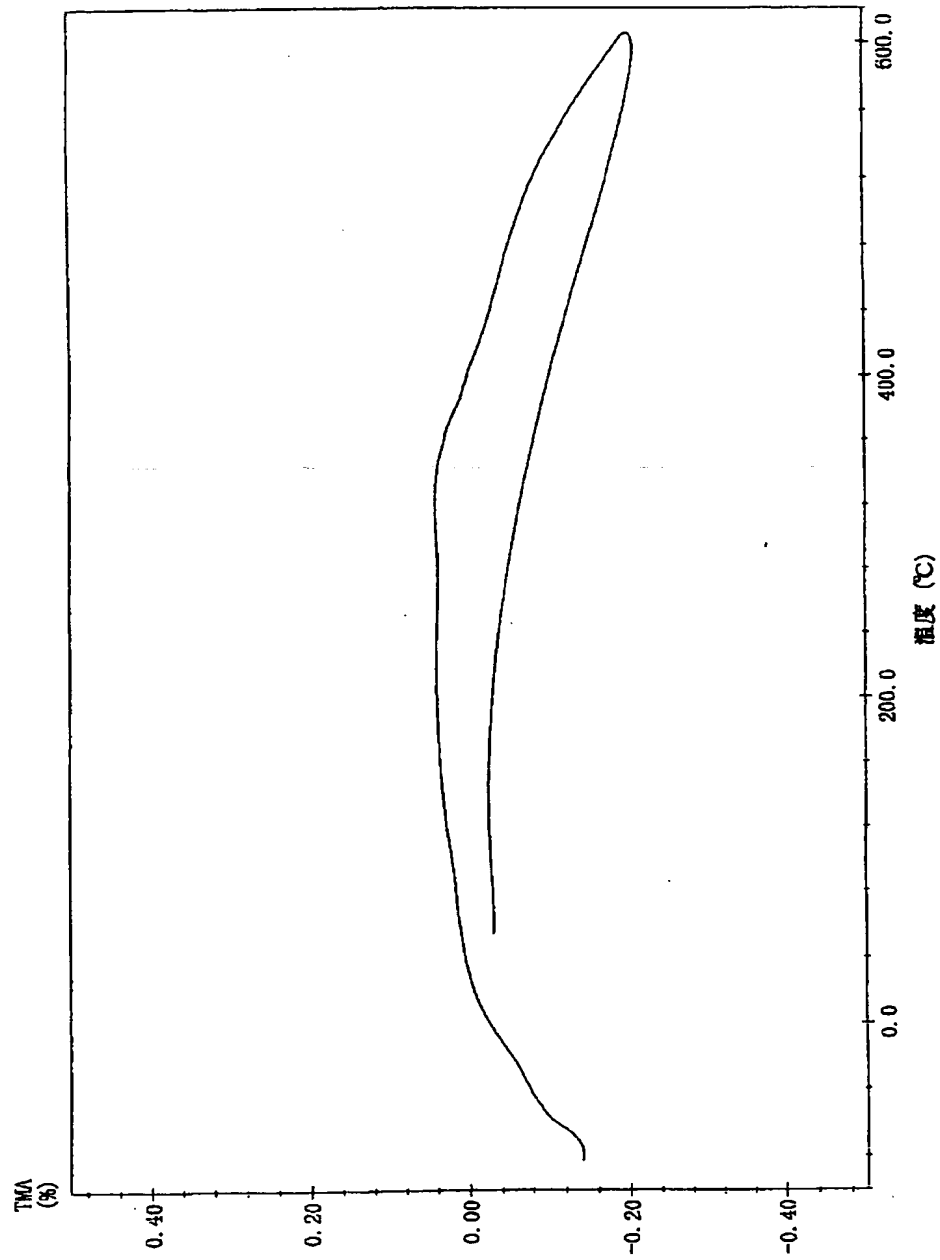
【図5】



〔図2〕



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA25 MA03 MA06 MB16 MC03  
NA39 NA62 NA63 NA64  
4G073 BA63 BA69 BD18 CZ01 CZ49  
DZ04 FA09 FB30 FC17 FC19  
FD23 FD30 GA01 UA06

JAPANESE

[JP,2001-247308,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL  
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] A porosity base with which a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and is characterized by consisting of a zeolite crystallized thoroughly.

[Claim 2] A porosity base with which a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is characterized by or more 0.02 a thing which it is 0.12 or less and is consisted of a zeolite on the way of crystallization.

[Claim 3] Zeolite bipolar membrane characterized by consisting of a porosity base and coming to form membranes said zeolite film on this porosity base while it consists of a porosity base which consists of zeolites which a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and were crystallized thoroughly while having the same presentation as a zeolite film and this zeolite film, or a similar presentation, and having the same presentation as this zeolite film, or a similar presentation.

[Claim 4] Zeolite bipolar membrane intermediate field which a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and are characterized by consisting of a porosity base which consists of zeolites crystallized thoroughly, and coming to form membranes said zeolite film on this porosity base while having the same presentation as a zeolite film containing a mold agent, and this zeolite film, or a similar presentation and containing the same mold agent as this zeolite film.

[Claim 5] With a zeolite of the same presentation as a zeolite film which forms membranes, or a similar presentation While containing the same mold agent as this zeolite film, and a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> Using a porosity base which is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and consists of zeolites crystallized thoroughly, temporary quenching is carried out, after covering this zeolite film on this porosity base. A manufacture method of zeolite bipolar membrane characterized by obtaining zeolite bipolar membrane by which said zeolite film was formed on this porosity base by removing a mold agent from this zeolite film and this porosity base simultaneously.

[Claim 6] Zeolite bipolar membrane characterized by a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> consisting of or more 0.02 porosity base which is 0.12 or less and consists of zeolites on the way of crystallization, and coming to form membranes said zeolite film on this porosity base while having the same presentation as a zeolite film and this zeolite film, or a similar presentation.

[Claim 7] Zeolite bipolar membrane intermediate field characterized by a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> consisting of or more 0.02 porosity base which is 0.12 or less and consists of zeolites on the way of crystallization, and coming to form membranes said zeolite film on this porosity base while having the same presentation as a zeolite film containing a mold agent, and this zeolite film, or a similar presentation and containing the same mold agent as this zeolite film.

[Claim 8] With a zeolite of the same presentation as a zeolite film which forms membranes, or a similar presentation While containing the same mold agent as this zeolite film, and a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> Using or more 0.02 porosity base which is 0.12 or less and consists of zeolites on the way of crystallization, temporary quenching is carried out, after covering this zeolite film on this porosity base. A manufacture method of zeolite bipolar membrane characterized by obtaining zeolite bipolar membrane by which said zeolite film was formed on this porosity base by removing a mold agent from this zeolite film and this porosity base simultaneously.

[Translation done.]





[JP,2001-247308,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL  
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the manufacture method of a porosity base, zeolite bipolar membrane, and zeolite bipolar membrane.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, the zeolite bipolar membrane which comes to form membranes a zeolite film is known on the base and the base material front face, and various methods are proposed also about the manufacture method. In JP,59-213615,A, having used what covered minerals to the base material of a metal and others at lists, such as glass, a mullite and cordierite system ceramics, an alumina, and a silica, as a base of a zeolite film is indicated.

[0003] The bipolar membrane which comes to coalesce in one front face of a metal, an inorganic substance, or the porosity base material of a polymeric material in the thin film of a cage mold zeolite is indicated by JP,60-28826,A. And the good result is obtained, using a thing especially with high gel matter and compatibility as a base material, for example, it is indicated that No.7930 or the thing generally called the Vycor glass by the Corning glass works company is desirable especially as a base material. The monolithic base material which has the oxide presentation JP,1-148771,A becomes [ presentation ] the front face of a monolithic ceramic base material from a 45-4wt% silica, a 8-45wt% alumina, and a 7-20wt% magnesia about the method of crystallizing a zeolite is indicated, and, specifically, \*\*\*\* Aoshi, glass, or the sintering monolithic base material of a glass ceramic is indicated.

[0004] JP,6-32610,A is indicating the substrate which consists of matter which uses an oxidation silicon as a principal component about the manufacture method of A mold or a faujasite mold zeolite film. Since the substrate itself is the raw material of a zeolite film and a substrate front face is formed into a zeolite film for the purpose of the adhesion to a substrate solving a bad problem, as for this method, composition and installation can be advanced simultaneously and a process is compacted. The substrate which specifically consists of borosilicated glass, quartz glass, a silica alumina, a mullite, etc. is mentioned. JP,9-173799,A is indicating what consists of inorganic, organic, or the quality of mixture chosen from the group which consists of the ceramic matter which uses an alumina, a zirconia, or titanium oxide as the base, a metal, carbon, a silica, a zeolite, clay, and polymer as support about the generation method of a support zeolite film, and the obtained film.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, although the zeolite bipolar membrane which comes to form membranes a zeolite film on a base front face was known from the former, it became clear in such bipolar membrane that there were the following problems. That is, as shown in drawing 3 , the coefficient of thermal expansion of a zeolite is a value very small even about 200 degrees C, but if it becomes an elevated temperature after that, very complicated behavior which shows a negative coefficient will be carried out. For this reason, when using a zeolite film at the temperature exceeding 200 degrees C, the differential thermal expansion of a base, for example, the nature base of an alumina, becomes extremely large, and makes a zeolite film produce a crack with thermal stress.

[0006] Moreover, there are some which need to add a mold agent or a crystallization accelerator depending on the class of zeolite film at the time of composition. Although temporary quenching of the zeolite film containing a mold agent is carried out at about 500 degrees C and a mold agent is removed As shown in the thermal-expansion curve of the MFI mold zeolite of drawing 4 , the thermal-expansion behavior of the zeolite film containing a mold agent from differing from the thermal-expansion behavior (the thermal-expansion curve of drawing 3 , and thermal-expansion

curve after temporary quenching of drawing 4 ) of a zeolite film without a mold agent dramatically For example, a differential thermal expansion with bases, such as a nature base of an alumina, becomes extremely large, and a crack will arise on a zeolite film with thermal stress at the time of temporary quenching. Therefore, this invention is made in view of the technical problem of such conventional technology, and in forming a zeolite film on a base front face, the place made into the object is by making both thermal-expansion behavior almost the same using the porosity base excellent in the mechanical strength of a similar presentation to offer [ the same as that of a zeolite film, or ] the porosity base which can prevent the crack of a zeolite film, zeolite bipolar membrane, and its manufacture method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, a porosity base with which a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and is characterized by consisting of a zeolite crystallized thoroughly, and a porosity base with which a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is characterized by or more 0.02 a thing which it is 0.12 or less and is consisted of a zeolite on the way of crystallization are offered.

[0008] Next, according to this invention, while having the same presentation as a zeolite film and this zeolite film, or a similar presentation, a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and it consists of a porosity base which consists of zeolites crystallized thoroughly, and zeolite bipolar membrane characterized by coming to form membranes said zeolite film is offered on this porosity base.

[0009] Moreover, while according to this invention having the same presentation as a zeolite film containing a mold agent, and this zeolite film, or a similar presentation and containing the same mold agent as this zeolite film A mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> It consists of a porosity base which is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and consists of zeolites crystallized thoroughly, and zeolite bipolar membrane intermediate field characterized by coming to form membranes said zeolite film are offered on this porosity base.

[0010] With furthermore, a zeolite of the presentation same according to this invention as a zeolite film which forms membranes, or a similar presentation While containing the same mold agent as this zeolite film, and a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> Using a porosity base which is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and consists of zeolites crystallized thoroughly, temporary quenching is carried out, after covering this zeolite film on this porosity base. By removing a mold agent from this zeolite film and this porosity base simultaneously, a manufacture method of zeolite bipolar membrane characterized by obtaining zeolite bipolar membrane by which said zeolite film was formed is offered on this porosity base.

[0011] Furthermore, according to this invention, while having the same presentation as a zeolite film and this zeolite film, or a similar presentation, a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> consists of or more 0.02 porosity base which is 0.12 or less and consists of zeolites on the way of crystallization, and zeolite bipolar membrane characterized by coming to form membranes said zeolite film is offered on this porosity base.

[0012] Moreover, while according to this invention having the same presentation as a zeolite film containing a mold agent, and this zeolite film, or a similar presentation and containing the same mold agent as this zeolite film A mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> It consists of or more 0.02 porosity base which is 0.12 or less and consists of zeolites on the way of crystallization, and zeolite bipolar membrane intermediate field characterized by coming to form membranes said zeolite film are offered on this porosity base.

[0013] With furthermore, a zeolite of the presentation same according to this invention as a zeolite film which forms membranes, or a similar presentation While containing the same mold agent as this zeolite film, and a mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> Using or more 0.02 porosity base which is 0.12 or less and consists of zeolites on the way of crystallization, temporary quenching is carried out, after covering this zeolite film on this porosity base. By removing a mold agent from this zeolite film and this porosity base simultaneously, a manufacture method of zeolite bipolar membrane characterized by obtaining zeolite bipolar membrane by which said zeolite film was formed is offered on this porosity base.

[0014]

[Embodiment of the Invention] In the zeolite bipolar membrane which formed the zeolite film on the porosity base excellent in the mechanical strength, and the above-mentioned porosity base, the thermal-expansion behavior of a zeolite, especially the thermal-expansion behavior of the zeolite film containing a mold agent complete this invention on the basis of having found out differing dramatically as compared with a zeolite film without a mold agent, as shown in drawing 3 -4. Namely, only by manufacturing zeolite bipolar membrane using the porosity base which has the

coefficient of thermal expansion approximated to the coefficient of thermal expansion of a zeolite film Since the differential thermal expansion at the time of carrying out temporary quenching at about 500 degrees C cannot be canceled in order to remove a mold agent, but a crack arises on a zeolite film, it sets to this invention. It consists of zeolites which have the same presentation as the zeolite film containing a mold agent, and this zeolite film, or a similar presentation, and the porosity base excellent in the mechanical strength containing the same mold agent as the zeolite film of a parenthesis is used.

[0015] Hereafter, this invention is further explained to details. As for the porosity base of this invention, it is desirable that the zeolite which the mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is 0.08 or less [ 0.015 or more ], and was crystallized thoroughly, or the mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> is 0.12 or less [ 0.02 or more ], and consists of a zeolite on the way of crystallization. Thereby, a membranous function can be held, without destroying a film, also after forming a film, without destroying also under hydrothermal environment it not only being able to forming a film, but since the porosity base of this invention can raise the reinforcement to 1.5 or more MPas.

[0016] The case where a clear peak could not be checked only with a broadcloth halo, applying the crystal phase of a zeolite to a 20-30 degrees (CuKalpha) field in an X diffraction here was made amorphous, even when it was small, the case where the peak of a zeolite was accepted was made into the crystallization way, all the sharp peaks that show a zeolite were accepted clearly, and the case where there was no halo was used as perfect crystal. In addition, in the case of the zeolite on the way of crystallization, it has the compound wave form where the halo which shows an amorphous substance, and the sharp peak which shows a zeolite lapped in X-ray.

[0017] Moreover, the zeolite bipolar membrane of this invention consists of the above-mentioned porosity base which consists of zeolites which have the same presentation as a zeolite film and this zeolite film, or a similar presentation. Here, MFI, DOH, DDR, MTN, AFI, etc. are known as what shows nonlinear unusual behavior [ thermal expansion ] from the former as a zeolite (ParkS.H.etal.Stud.Surf.Sci.Catal. 1997, 105, 1989 -1994 reference).

[0018] Moreover, there are the hydroxide and bromide of TPA (tetrapropylammonium) to a MFI mold, a hydroxide, a bromide of TEA (tetraethylammonium) to a BEA mold, etc. in the zeolite film which needs a mold agent, and the thermal-expansion behavior has a big difference like drawing 3 -4 by the zeolite film containing a mold agent, and the zeolite film without a mold agent. Therefore, like this invention, in covering the zeolite film containing a mold agent, the porosity base to be used is same entering a mold agent, and when using what consisted of zeolites of a similar presentation and, covering a zeolite film without a mold agent on the other hand, the porosity base to be used is identically the same, and it uses without a mold agent the same or the thing which consisted of zeolites of a similar presentation.

[0019] As the manufacture method of the zeolite film covered to a porosity base, a well-known method can be adopted conventionally, for example, a hydrothermal crystallization method, gaseous-phase conveyancing, etc. can be used. Moreover, as the manufacture method of a porosity base, the following method is learned and all can be used. That is, after hardening with a binder the method (2) zeolite powder which hardens (1) zeolite powder with a binder, it is the method of fabricating the method (3) zeolite precursor which makes a binder convert into a zeolite by the chemical treatment, and making it convert into a zeolite by heat-treatment.

[0020] In the binder addition method of the above (1), the method (refer to JP,2-4445,A) of adding sols, such as a silica sol, to a zeolite and the method (refer to JP,10-81511,A) of adding attapulgite system clay and carboxyl methyl cellulose to a zeolite can be mentioned. In the binder loess method of the above (2), there are a method (refer to JP,10-101326,A) of transferring a kaolin to a zeolite by calcinating a kaolin after addition mixing to a zeolite, and subsequently carrying out alkali hydrothermal processing, a method (refer to JP,52-103391,A) of converting metakaolin into a zeolite by mixing and carrying out alkali treatment of a zeolite and the metakaolin, etc.

[0021] Furthermore, it sets to the zeolite solid phase synthesis method of the above (3). By mixing a template (mold agent) to a money dynamite, obtaining amorphism silicate powder, and carrying out shaping afterbaking processing of this By drying, after hydrolyzing the method (refer to the patent No. 2725720 official report) of obtaining zeolites, such as MFI, and the thing which mixed the template to TEOS, obtaining amorphism silicate powder, and fabricating and heat-treating this The method (see Shimizu, S., Kiyozumi Y.& Mizukami F.Chem.Lett., 1996, and 403-404) of obtaining a zeolite etc. can be mentioned.

[0022] In addition, the crack produced in a zeolite film by the differential thermal expansion is a thing with a molecular level of about 8-50A, and cannot detect SEM, either. Then, in this invention, the following method was used as a measuring method of the above-mentioned crack. A primary method (rhodamine trial) is the method of trickling

Rhodamine B on a zeolite film, visualizing a crack, and observing with an optical microscope. The second method is pervaporation, and as shown in drawing 5, it is a method of checking the existence of a crack by the vacuum gage 13 or the gas chromatograph, by attracting the triisopropyl benzene (TIPB) molecule 10 with a vacuum pump 12, and passing the zeolite film 11.

[0023]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not restricted to these examples.

[0024] (Examples 1-5, the examples 1-7 of a comparison: The manufacture method 1 of a porosity base) To 200ml Teflon (registered trademark) beaker A tetrapropylammonium hydroxide solution (product made from Wako Pure Chem Industry) is added 10% with an abbreviation 30wt% silica sol (the Snow tex S, product made from Nissan Chemistry). As the mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> shows in a table 1, it adjusts, respectively. After stirring with a magnetic stirrer for 30 minutes at a room temperature, the colorless desiccation gel whose moisture content is less than [ 10wt% ] was obtained, respectively by continuing stirring kneading, heating at 80 more degrees C, and evaporating water. It was amorphous when the crystal structure was investigated for the obtained desiccation gel by the X diffraction. The Plastic solid of the shape of a 4mmx4mmx50mm rod was acquired, respectively by an agate mortar's grinding the obtained desiccation gel, and performing a metal mold 1 shaft press by total pressure 1ton, after making it the powder which passed 355 micrometer mesh of openings.

[0025] The porosity base was obtained, respectively by setting the acquired Plastic solid on a Teflon board so that water may not be contacted, and making it react under a 18-hour spontaneous generation water vapor pressure in 180-degree C oven into the resisting pressure container made from stainless steel with a Teflon container liner into which distilled water of the amount of one half of Plastic solid weight was put.

[0026] It became clear that it was the porous body of a MFI mold zeolite, and the zeolite was crystallizing thoroughly the obtained porosity base (examples 1-5, examples 1-7 of a comparison) in X-ray when a crystal phase is investigated by the X diffraction. In addition, the example 1 of a comparison was not a zeolite. Next, JIS after drying enough the obtained porosity base (examples 1-5, examples 1-7 of a comparison) at 80 degrees C Four-point flexural strength was measured according to R1601. The result is shown in a table 1.

[0027]

[A table 1]

	TPA/SiO <sub>2</sub> (モル比)	4点曲げ強度 (MPa)
実施例 1	0.015	3.7
実施例 2	0.020	13.6
実施例 3	0.040	15.7
実施例 4	0.060	8.6
実施例 5	0.080	5.2
比較例 1	0.000	—
比較例 2	0.005	0.5
比較例 3	0.010	0.6
比較例 4	0.100	1.4
比較例 5	0.120	0.9
比較例 6	0.140	0.4
比較例 7	0.200	0.2

[0028] (Consideration: Examples 1-5, examples 1-7 of a comparison) From the result of a table 1, it became clear like examples 1-5 that the reinforcement of 3 or more MPas discovered the porosity base which consists of a zeolite crystallized thoroughly by adjusting the mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> to 0.08 or less [ 0.015 or more ].

[0029] (Examples 6-11, the examples 8-10 of a comparison: The manufacture method 2 of a porosity base) To 200ml Teflon beaker A tetrapropylammonium hydroxide solution (product made from Wako Pure Chem Industry) is added 10% with an abbreviation 30wt% silica sol (the Snow tex S, product made from Nissan Chemistry). As the mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> shows in a table 2, it adjusts, respectively. After stirring with a magnetic stirrer for 30 minutes at a room temperature, the colorless desiccation gel whose moisture content is less than [ 10wt% ] was obtained, respectively by continuing stirring kneading, heating at 80 more degrees C, and evaporating water. It was amorphous when the crystal structure was investigated for the obtained desiccation gel by the X diffraction. The Plastic solid of the shape of a 4mmx4mmx50mm rod was acquired, respectively by an agate mortar's grinding the obtained desiccation gel, and performing a metal mold 1 shaft press by total pressure 1ton, after making it the powder which passed 355 micrometer mesh of openings.

[0030] The porosity base was obtained, respectively by setting the acquired Plastic solid on a Teflon board so that water may not be contacted, and making it react under a 10-hour spontaneous generation water vapor pressure in 130-degree C oven into the resisting pressure container made from stainless steel with a Teflon container liner into which distilled water of the amount of one half of Plastic solid weight was put.

[0031] It was the zeolite porous body on the way of crystallization which the examples 9-10 of a comparison are the porous bodies of a MFI mold zeolite, and examples 6-11 become from a MFI mold zeolite and an amorphous substance about the obtained porosity base (examples 6-11, examples 8-10 of a comparison) when a crystal phase is investigated by the X diffraction. In addition, there was no example 8 of a comparison at a zeolite. Next, JIS after drying enough the obtained porosity base (examples 6-11, examples 8-10 of a comparison) at 80 degrees C Four-point flexural strength was measured according to R1601. The result is shown in a table 2.

[0032]

[A table 2]

	TPA/SiO <sub>2</sub> (モル比)	4点曲げ強度(MPa)
実施例6	0.02	1.8
実施例7	0.04	5.7
実施例8	0.06	14.1
実施例9	0.08	13.2
実施例10	0.10	4.7
実施例11	0.12	2.3
比較例8	0.00	—
比較例9	0.14	1.2
比較例10	0.20	0.2

[0033] (Consideration: Examples 6-11, examples 8-10 of a comparison) From the result of a table 2, it became clear like examples 6-11 that the reinforcement of 1.5 or more MPas discovered the porosity base which consists of a zeolite on the way of crystallization by adjusting the mole ratio of TPA (tetrapropylammonium ion)/SiO<sub>2</sub> to 0.12 or less [ 0.02 or more ].

[0034] (Example 12: The manufacture method 1 of zeolite bipolar membrane) 15.26g (product made from Wako Pure Chem Industry) of 10% tetrapropylammonium hydroxide solutions, and tetrapropylammonium bromide (product made from Wako Pure Chem Industry) 2.00g -- mixing -- further -- distilled water -- 49.85g and about 30 -- wt% silica sol (Snow tex S, product made from Nissan Chemistry) 6.00g -- in addition, the sol for membrane formation stirred with

the magnetic stirrer for 30 minutes at the room temperature was adjusted.

[0035] Put in into 100ml resisting pressure container made from stainless steel with a Teflon container liner, the porosity base of an example 3 was made immersed, and this sol was made to react in 180-degree C oven for 18 hours. It was checked from the X diffraction that this precise film is a film of a MFI mold zeolite as were shown in the scanning electron microscope (SEM) photograph of drawing 1 , and about 17-micrometer compact layer is formed on the porous zeolite base and it was shown in drawing 2 , when the cross section after a reaction was observed with the scanning electron microscope (SEM). When temperature up of the zeolite bipolar membrane intermediate field obtained as mentioned above was carried out to 500 degrees C among the electric furnace, it held for 4 hours and tetrapropylammonium was removed, as shown in a table 3, a crack was not accepted by rhodamine trial and it has checked that it was the precise zeolite bipolar membrane which does not have passage of a molecule and does not have a crack also with the pervaporation of triethyl benzene.

[0036] (Example 13: The manufacture method 2 of zeolite bipolar membrane) It was immersed in the same sol as an example 12, and the porosity base of an example 7 was put in into 100ml resisting pressure container made from stainless steel with a Teflon container liner, and was made to react in 180-degree C oven for 18 hours. When the cross section after a reaction was observed by SEM, the same compact layer as an example 3 is formed on the porosity base, and it was checked from the X diffraction that it is the film of a MFI mold zeolite. Moreover, the base portion which was amorphous before membrane formation was also converted into the MFI mold zeolite by membrane formation processing, and the zeolite bipolar membrane intermediate field by which the zeolite film was formed on the zeolite porosity base were obtained. When temperature up of the zeolite bipolar membrane intermediate field obtained as mentioned above was carried out to 500 degrees C among the electric furnace, it held for 4 hours and tetrapropylammonium was removed, as shown in a table 3, a crack was not accepted by rhodamine trial and it was checked also with the pervaporation of triisopropyl benzene (TIPB) that it is the precise zeolite bipolar membrane which does not have passage of a molecule and does not have a crack.

[0037] (Example 11 of a comparison) The porosity alumina was immersed in the sol adjusted like the example 12, and the zeolite film was formed by the same method as an example 12. When temperature up of this film was carried out to 500 degrees C among the electric furnace, it was held for 4 hours and tetrapropylammonium was removed, as shown in a table 3, the crack was accepted by the rhodamine trial, and the molecule had passed also with the pervaporation of triisopropyl benzene, and it was not an airtight film.

[0038] (Example 12 of a comparison) Porosity silicon nitride was immersed in the sol adjusted like the example 12, and the zeolite film was formed by the same method as an example 12. When temperature up of this film was carried out to 500 degrees C among the electric furnace, it was held for 4 hours and tetrapropylammonium was removed, as shown in a table 3, the crack was accepted by the rhodamine trial, and the molecule had passed also with the pervaporation of triisopropyl benzene, and it was not an airtight film.

[0039] (Example 13 of a comparison) The porosity mullite was immersed in the sol adjusted like the example 12, and the zeolite film was formed by the same method as an example 12. When temperature up of this film was carried out to 500 degrees C among the electric furnace, it was held for 4 hours and tetrapropylammonium was removed, as shown in a table 3, the crack was accepted by the rhodamine trial, and the molecule had passed also with the pervaporation of triisopropyl benzene, and it was not an airtight film.

[0040] (Example 14 of a comparison) Porosity silica glass was immersed in the sol adjusted like the example 12, and the zeolite film was formed by the same method as an example 12. When temperature up of this film was carried out to 500 degrees C among the electric furnace, it was held for 4 hours and tetrapropylammonium was removed, as shown in a table 3, the crack was accepted by the rhodamine trial, and the molecule had passed also with the pervaporation of triisopropyl benzene, and it was not an airtight film.

[0041] (Example 15 of a comparison) Porosity cordierite was immersed in the sol adjusted like the example 12, and the zeolite film was formed by the same method as an example 12. When temperature up of this film was carried out to 500 degrees C among the electric furnace, it was held for 4 hours and tetrapropylammonium was removed, as shown in a table 3, the crack was accepted by the rhodamine trial, and the molecule had passed also with the pervaporation of triisopropyl benzene, and it was not an airtight film.

[0042]

[A table 3]

	実施例12	実施例13	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
クラック	無	無	有	有	有	有	有
TIPB分子	阻止	阻止	通過	通過	通過	通過	通過

[0043]

[Effect of the Invention] In forming a zeolite film on a base front face according to this invention, as explained above, the same as that of a zeolite film or the zeolite bipolar membrane which a crack does not produce on a zeolite film since both thermal-expansion behavior was made almost the same by using the porosity base excellent in the mechanical strength of a similar presentation can be obtained.

---

[Translation done.]



JAPANESE

[JP,2001-247308,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL  
PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the SEM photograph in which the particulate structure in the cross section of the zeolite bipolar membrane obtained in the example 12 is shown.

[Drawing 2] It is the graph which shows the X diffraction result which shows that it is a MFI mold zeolite film.

[Drawing 3] It is the graph which shows the thermal-expansion curve of a MFI mold zeolite.

[Drawing 4] It is the graph which shows the thermal-expansion curve of a MFI mold zeolite and an alumina.

[Drawing 5] It is the schematic diagram showing the crack measuring method by pervaporation.

[Description of Notations]

10 [ -- Vacuum gage. ] -- A triisopropyl benzene (TIPB) solution, 11 -- A zeolite film, 12 -- A vacuum pump, 13

---

[Translation done.]